

WO 9933370 A C07C-309/42 Based on patent WO 954292  
WO 9954292 A1 F C07C-309/42

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU  
CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC  
LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL  
TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW  
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR  
IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ UG ZW

Abstract (Basic): FR 2777564 A1

NOVELTY - Alkoxyated resorcinol disulfonic acid derivatives (I)  
are new.

DETAILED DESCRIPTION - Alkoxyated resorcinol disulfonic acid  
derivatives of formula (I) and their salts are new:

Y1, Y2=(CHR1CHR2O)nH;

R1, R2=H, Me or Et, provided that one is H if the other is Me or  
Et;

n=1-50.

USE - (I) are useful as surfactants for preparing emulsions or  
dispersions.

pp; 12 DwgNo 0/0

Derwent Class: A25; E14

International Patent Class (Main): C07C-309/42

International Patent Class (Additional): C07C-303/22

?logout

08nov00 14:38:17 User225112 Session D2282.2

Sub account: 029430-449

\$4.08 0.185 DialUnits File351

\$3.76 1 Type(s) in Format 7

\$3.76 1 Types

\$7.84 Estimated cost File351

\$0.19 TELNET

\$8.03 Estimated cost this search

\$8.43 Estimated total session cost 0.349 DialUnits

### Status: Signed Off. (2 minutes)

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 777 564

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

98 04919

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 07 C 309/42

①⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.04.98.

③⑩ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 22.10.99 Bulletin 99/42.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑩ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

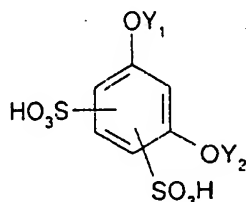
⑦② Inventeur(s) : PEVERE VIRGINIE, GALLIOT JEAN  
CLAUDE, SZCZECINSKI PRZEMYSLAW, LARTIGUE  
PEYROU FRANCOISE et DESMURS JEAN ROGER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ NOUVEAUX DERIVES DE LA RESORCINE SULFONES ET POLYOXYALKYLENES ET LEURS SELS  
CORRESPONDANTS.

⑤⑦ La présente invention a pour objet de nouveaux déri-  
vés de la résorcine sulfonés et oxy- ou polyoxyalkylénés et  
leurs sels correspondants qui répondent à la formule gé-  
nérale suivante (I):



dans laquelle Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> ont la signification donnée dans  
la revendication 1.

FR 2 777 564 - A1



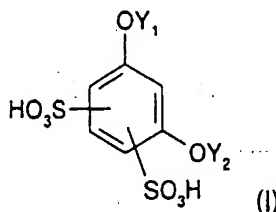
NOUVEAUX DERIVES DE LA RESORCINE SULFONES ET  
OXY- OU POLYOXYALKYLENES ET LEURS SELS CORRESPONDANTS.

5 La présente invention a pour objet de nouveaux dérivés de la résorcine sulfonés et oxy- ou polyoxyalkylénés et leurs sels correspondants.

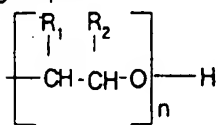
Dans de nombreux domaines d'application, on est à la recherche de nouvelles molécules afin d'apprécier leur potentiel dans de nombreuses applications.

Il a maintenant été trouvé de nouveaux dérivés de la résorcine sulfonés et oxy- ou polyoxyakylénés et leurs sels correspondants répondant à la formule générale suivante (I) :

15



dans ladite formule (I),  $Y_1$  et  $Y_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe



20 dans lequel les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle : lorsque l'un des radicaux  $R_1$  ou  $R_2$  est un radical méthyle ou éthyle, l'autre radical  $R_1$  ou  $R_2$  est alors un atome d'hydrogène,  
 - n est un nombre compris entre 1 et 50.

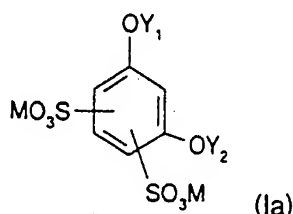
25 L'invention vise également les dérivés de la résorcine sulfonés et oxy- ou polyoxyakylénés dont les groupes sulfoniques sont sous forme salifiée, de préférence sous la forme d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou un groupe ammonium.

30 Par métal alcalin, on entend un élément choisi dans le groupe des éléments de la colonne 1A et leurs mélanges, de préférence les métaux alcalins tels que le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium.

Par métal alcalino-terreux, on entend un élément choisi dans le groupe des éléments de la colonne 2A et leurs mélanges, de préférence les métaux alcalino-terreux tels que le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum.

Pour la définition des éléments, on se réfère ci-après à la Classification périodique des éléments publiée dans le Bulletin de la Société Chimique de France, n°1 (1966).

Les composés préférés de l'invention répondent plus particulièrement à la formule (Ia) :



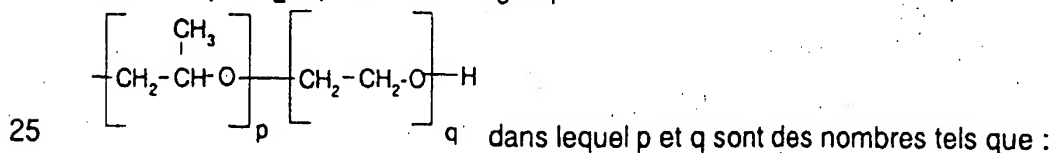
dans ladite formule (Ia), M représente un métal alcalin, de préférence le sodium et le potassium ou un groupe ammonium et  $Y_1$  et  $Y_2$  ayant la signification donnée précédemment.

Pour ce qui est du radical  $R_2$  intervenant dans les nouveaux composés selon l'invention, il représente préférentiellement un atome d'hydrogène ou un radical méthyle. Quant au radical  $R_1$ , il représente de préférence, un atome d'hydrogène.

Le nombre de motifs oxyalkylénés peut varier largement entre 1 et 50, mais il se situe de préférence, entre 1 et 20.

Une autre variante de l'invention sont les composés de formule (I) qui sont caractérisés par le fait qu'ils comprennent à la fois des motifs oxyéthylénés et des motifs oxypropylénés : lesdits motifs se répartissant d'une manière statistique ou séquencée.

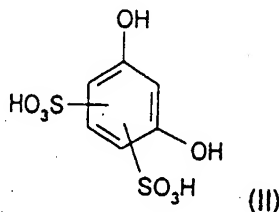
Ils sont représentés plus préférentiellement, par la formule (I) ou (Ia) dans laquelle  $Y_1$  et  $Y_2$  représentent un groupe :



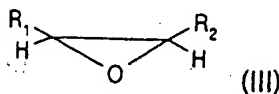
- $p + q = n$ ,
- $p + q \neq 1$ ,
- p est compris entre 0 et 5,
- q est compris entre 0 et 10.

Un autre objet du procédé de l'invention réside dans le procédé d'obtention des dérivés de la résorcine sulfonés et oxy- ou polyoxyakylénés répondant à la formule générale (I).

- Ils sont obtenus selon un procédé qui consiste essentiellement à faire  
 5 réagir :  
 - la résorcine sulfonée ou ses sels correspondants (II) :



- 10 - et un oxyde d'alkylène de formule (III) :



dans ladite formule (III), les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  ont la signification donnée précédemment.

- 15 Le composé de formule (II) est mis en oeuvre de préférence sous forme salifiée, et plus particulièrement sous la forme du sel de sodium ou de potassium.  
 De préférence, les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  représentent un atome d'hydrogène où l'un des radicaux  $R_1$  et  $R_2$  représente un radical méthyle, l'autre étant un atome d'hydrogène.
- 20 Pour ce qui est du réactif de formule (III), on fait appel de préférence à l'oxyde d'éthylène, à l'oxyde de propylène, à l'oxyde de butylène ou leurs mélanges. On préfère l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou leurs mélanges.
- La quantité des réactifs à mettre en présence peut varier largement.
- 25 La quantité de l'oxyde d'alkylène est généralement en excès par rapport à la quantité de résorcine de formule (II). Le rapport entre le nombre de moles d'oxyde d'alkylène et le nombre de moles de résorcine sulfonée de formule (II) varie entre 2 et 50, et plus préférentiellement entre 2 et 12.
- On effectue la réaction, en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur.
- 30 A titre de catalyseurs préférés, on peut mentionner les catalyseurs à base de métaux divalents, et plus particulièrement de métaux alcalino-terreux, de préférence, de calcium ou de magnésium.
- Les éléments métalliques peuvent être apportés sous forme d'un dérivé inorganique tel qu'un oxyde ou un hydroxyde. Il est possible de faire appel à un

sel minéral de préférence, nitrate, sulfate, oxysulfate, halogénure, oxyhalogénure, silicate, carbonate, orthophosphate ou à un dérivé organique, de préférence oxalate, acétylacétonate ; alcoolate et encore plus préférentiellement méthylate ou éthylate ; carboxylate et encore plus préférentiellement acétate.

- 5 D'une manière préférentielle, on fait appel aux oxydes, hydroxydes, chlorures et/ou sulfates des métaux alcalino-terreux, de préférence, le calcium ou le magnésium.

A titre d'exemples de catalyseurs préférés, on peut citer le chlorure de calcium.

- 10 S'agissant de la quantité de catalyseur à mettre en oeuvre, on l'exprime en % molaire par rapport à l'oxyde d'alkylène de formule (III). On met en oeuvre le plus souvent de 0,1 % à 10 % en mol, de préférence, de 2 à 5 % en mol.

- La réaction est effectuée dans l'eau et/ou dans un solvant organique. On fait appel de préférence, à un alcool aliphatique ou cycloaliphatique et l'on choisit  
15 le plus souvent le méthanol ou l'éthanol.

La concentration pondérale de la résorcine sulfonée représente le plus souvent 5 à 30 %, de préférence, environ 20 % du poids du mélange réactionnel.

La température de la réaction est choisie de manière qu'elle soit suffisante pour permettre l'accomplissement de la réaction.

- 20 La température de la réaction est choisie de préférence entre 50 et 100°C, et encore plus préférentiellement entre 50 et 80°C.

On conduit la réaction de préférence sous atmosphère d'un gaz inerte qui peut être l'azote, un gaz rare, de préférence l'argon ou le dioxys de carbone.

- La réaction se déroule sous pression atmosphérique ou à une pression  
25 inférieure ou supérieure à celle-ci. Ainsi, la réaction peut être conduite sous pression réduite, par exemple, comprise entre 200 et 700 mm de mercure ( $2,7 \cdot 10^4$  à  $9,3 \cdot 10^4$  Pa) ou surpression, la pression pouvant être comprise entre 1 et 4 bar.

Généralement, on préfère travailler à la pression autogène des réactifs.

- 30 D'un point de vue pratique, le procédé selon l'invention est simple à mettre en oeuvre.

Un mode préféré de réalisation de l'invention consiste à charger la résorcine sulfonée de formule (II) et le catalyseur puis d'établir l'atmosphère de gaz inerte.

- 35 On refroidit le milieu réactionnel à une température comprise de préférence entre 0 °C et 10°C.

On introduit ensuite l'oxyde d'alkylène, sous atmosphère inerte ou sous pression réduite.

On porte le milieu réactionnel à la température désirée.

Dans le cas où l'on prépare un composé mixte, contenant à la fois des motifs oxyalkylénés différents, on introduit dans le cas de motifs séquencés, les oxydes d'alkylène de nature différente successivement et dans le cas de motifs statistiques, tous les oxydes d'alkylène en même temps.

En fin de réaction, on obtient le dérivé de résorcine sulfoné et oxy- ou polyoxyalkyléné de formule (I). Le produit obtenu est sous forme liquide et/ou sous forme pâteuse : sa consistance dépendant du nombre de motifs oxyalkylénés.

On peut récupérer le produit obtenu d'une manière classique, par exemple par élimination de l'excès d'oxyde d'alkylène par chauffage, du substrat qui n'a pas réagi par filtration et isolement du produit selon une technique courante, notamment recristallisation dans un solvant approprié, de type alcool ou cétone, de préférence, le méthanol et/ou l'acétone.

Les produits de l'invention peuvent être utilisés comme tensio-actifs pour préparer des émulsions et des dispersions.

On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention.

Ces exemples sont donnés à titre illustratif et sans caractère limitatif.

#### Exemple 1

Synthèse du 4,6-bis(2-hydroxyéthoxy)benzène-1,3-disulfonate de sodium :

Etape 1 : synthèse du 4,6-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonate de sodium :

22 g de résorcine sont dissous dans 100 ml d'acide sulfurique concentré (95 %) et le mélange est chauffé 15 min à 65°C.

La solution est refroidie à 5°C et le précipité formé est filtré puis séché à l'abri de l'humidité.

L'analyse est réalisée sur un échantillon après neutralisation à l'hydrogénocarbonate de sodium.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) : 6,5ppm (s, 1p), 7,95ppm (s, 1p)

Etape 2 : éthoxylation

Dans un réacteur de 500 ml, on introduit le produit obtenu selon l'étape 1 et 0,2 g de chlorure de calcium en solution dans 100 g d'eau.

Le mélange est refroidi à 2°C et l'on ajoute 9,2 ml d'oxyde d'éthylène.

Le milieu est chauffé ensuite 24 h à 50°C sous pression autogène.

L'excès d'oxyde d'éthylène est ensuite éliminé à 60°C.

Le milieu réactionnel est filtré et l'eau est évaporée sous pression réduite (90°C sous 30 mm de mercure).

On obtient 13 g de 4,6-bis(2-hydroxyéthoxy)benzène-1,3-disulfonate de sodium sous forme d'un solide blanc.

Les caractéristiques RMN du produit obtenu sont les suivantes :

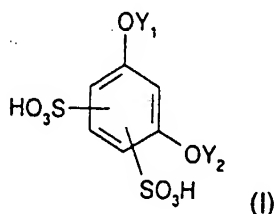
5 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) : 3,85 ppm (t, 4p), 4,21 ppm (t, 4p), 6,74 ppm (s, 1p), 8,1 ppm (s, 1p).



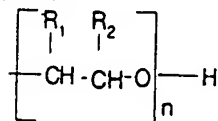
REVENDICATIONS

- 1 - Nouveaux dérivés de la résorcine sulfonés et oxy- ou polyoxyakylénés et leurs sels correspondants répondant à la formule générale suivante (I) :

5



dans ladite formule (I), Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe



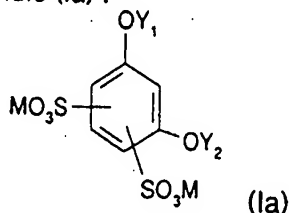
10

dans lequel les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle : lorsque l'un des radicaux R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub> est un radical méthyle ou éthyle, l'autre radical R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub> est alors un atome d'hydrogène,  
- n est un nombre compris entre 1 et 50.

- 2 - Nouveaux dérivés selon la revendication 1 caractérisés par le fait que les groupes sulfoniques sont sous forme salifiée, de préférence sous la forme d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou un groupe ammonium.

- 3 - Nouveaux dérivés selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule (Ia) :

20



dans ladite formule (Ia), M représente un métal alcalin, de préférence le sodium et le potassium ou un groupe ammonium et Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> ont la signification donnée dans la revendication 1.

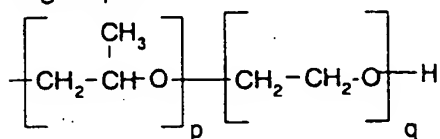
25

- 4 - Nouveaux dérivés selon la revendication 3 caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule (Ia) dans laquelle le radical R<sub>2</sub> intervenant dans les groupes Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et le radical R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène.

5 - Nouveaux dérivés selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule (I) ou (Ia) dans lesquelles le nombre de motifs oxyalkylénés varie entre 1 et 50 et de de préférence, entre 1 et 20.

5

6 - Nouveaux dérivés selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule (I) ou (Ia) dans lesquelles  $Y_1$  et  $Y_2$  représentent un groupe :



dans lequel p et q sont des nombres tels que :

10

- $p + q = n$ ,
- $p + q \neq 1$ ,
- p est compris entre 0 et 5,
- q est compris entre 0 et 10.

15

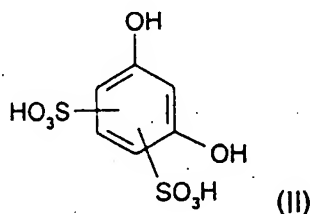
6 - Nouveaux dérivés selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés par le fait qu'ils sont :

- le 4,6-bis(2-hydroxyéthoxy)benzène-1,3-disulfonate de sodium.

20

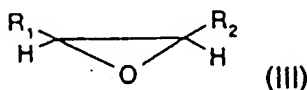
7 - Procédé de préparation des dérivés de la résorcine sulfonés et oxy- ou polyoxyakylénés répondant à la formule générale (I) ou (Ia) décrits dans l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir :

- la résorcine sulfonée ou ses sels correspondants (II) :



25

- et un oxyde d'alkylène de formule (III) :



30

dans ladite formule (III), les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  ont la signification donnée précédemment dans les revendications 1 à 6.

- 8 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que le composé de formule (II) mis en oeuvre est de préférence sous forme salifiée, et plus préférentiellement sous la forme du sel de sodium ou de potassium.
- 5 9 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que le radical  $R_2$  intervenant dans les groupes  $Y_1$  et  $Y_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et le radical  $R_1$  représente un atome d'hydrogène.
- 10 10 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que le réactif de formule (III) est l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène ou leurs mélanges, de préférence l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou leurs mélanges.
- 15 11 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que le rapport entre le nombre de moles d'oxyde d'alkylène et le nombre de moles de résorcine sulfonée de formule (II) varie entre 2 et 50, et plus préférentiellement entre 2 et 12.
- 20 12 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction, en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur.
- 25 13 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que le catalyseur à base de métaux divalents est un catalyseur à base de métaux alcalino-terreux, de préférence, de calcium ou de magnésium.
- 30 14 - Procédé selon l'une des revendications 12 et 13 caractérisé par le fait que les éléments métalliques sont apportés sous forme d'un dérivé inorganique, de préférence un oxyde ou un hydroxyde ou d'un sel minéral de préférence, nitrate, sulfate, oxysulfate, halogénure, oxyhalogénure, silicate, carbonate, orthophosphate ou d'un dérivé organique, de préférence oxalate, acétylacétonate ; alcoolate et encore plus préférentiellement méthylate ou éthylate ; carboxylate et encore plus préférentiellement acétate.
- 35 15 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 14 caractérisé par le fait que la quantité de catalyseur à mettre en oeuvre exprimée en % molaire par rapport à l'oxyde d'alkylène de formule (III) varie de 0,1 % à 10 % en mol, de préférence, de 2 à 5 % en mol.

16 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 15 caractérisé par le fait que la réaction est effectuée dans l'eau et/ou dans un solvant organique, de préférence, dans un alcool aliphatique ou cycloaliphatique et plus préférentiellement dans le méthanol ou l'éthanol.

5

17 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 16 caractérisé par le fait que la température de la réaction est choisie de préférence entre 50 et 100°C, et encore plus préférentiellement entre 50 et 80°C.

10

18 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 17 caractérisé par le fait que la réaction est conduite de préférence sous atmosphère d'un gaz inerte.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 559218  
FR 9804919

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 2 178 830 A (H.A. BRUSON) 7 novembre 1939 * le document en entier *	1
A	US 2 675 411 A (J.R. CALDWELL) 13 avril 1954 * exemples 1,2 *	7
A	R.E. RINDFUSZ, ET AL.: "Synthesis of chromanes and coumaranes. II." JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 42, no. 1, janvier 1920, pages 157-165, XP002087841 WASHINGTON, DC, US * page 163, ligne 15 - ligne 23 *	7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
15 décembre 1998		English, R
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		